

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-192653

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 0 1 D 53/86	Z A B	B 0 1 D 53/36 Z A B G
A 6 2 D 3/00	Z A B	A 6 2 D 3/00 Z A B
B 0 1 J 21/04		B 0 1 J 21/04 A
21/06		21/06 A
21/08		21/08 A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-4349
 (22) 出願日 平成9年(1997) 1月14日

(71) 出願人 000005108
 株式会社日立製作所
 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
 (72) 発明者 菅野 周一
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
 式会社日立製作所日立研究所内
 (72) 発明者 荒戸 利昭
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
 式会社日立製作所日立研究所内
 (72) 発明者 池田 伸三
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
 式会社日立製作所日立研究所内
 (74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化合物含有ガスの処理方法

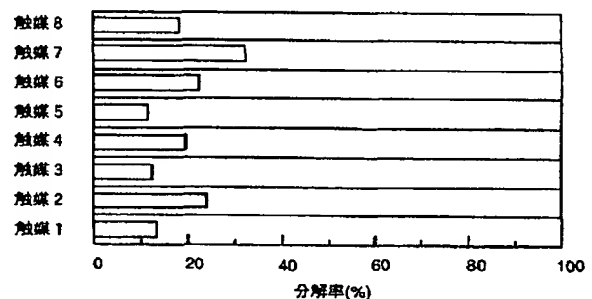
(57) 【要約】

【課題】 C_2F_6 などのフッ素化合物含有ガスを効率良く分解する分解処理方法及び触媒を提供する。

【解決手段】 C_2F_6 のように炭素を2つ以上含み、かつフッ素原子を含む化合物、もしくは窒素原子とフッ素原子を含む化合物の少なくとも一方を含むガス流を、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアの少なくとも一種を含む触媒と、約400～約800℃の温度で、有効量の水蒸気の下で接触させて、前記ガス流中のFをH Fに転化する。

【効果】 フッ素化合物含有ガスを効率良く分解処理することができる。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素を2つ以上含み、かつフッ素原子を含む化合物、もしくは窒素原子とフッ素原子を含む化合物の少なくとも一方を含むガス流を、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアの少なくとも一種を含む触媒と約400～800℃の温度で、有効量の水蒸気の下で接触させて、前記ガス流中のFをHFに転化する工程を含んでなることを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法。

【請求項2】請求項1記載の方法において、前記フッ素化合物含有ガスが、炭素を2つ以上含むCとFとの化合物、もしくはNとFとの化合物であることを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法。

【請求項3】請求項1記載の方法において、前記触媒が、さらにSi、Mg、Zr、W、Sn、Ce、Mn、Bi、Niのうちの少なくとも一成分を含むことを特徴とするフッ素化合物含有ガスの処理方法。

【請求項4】炭素を2つ以上含むCとFとの化合物、もしくはNとFとの化合物を少なくとも一方を含むガス流を処理する触媒であって、アルミナとチタニアを含み、アルミナが75wt%以上98wt%以下、チタニアが25wt%以下2wt%以上であることを特徴とするフッ素化合物分解触媒。

【請求項5】請求項4記載の触媒において、さらにSi、Mg、Zr、W、Sn、Ce、Mn、Bi、Ni、P、Bのうちの少なくとも一成分を含むことを特徴とするフッ素化合物分解触媒。

【請求項6】請求項5記載の触媒において、Si、Mg、Zr、W、Sn、Ce、Mn、Bi、Ni、P、Bの酸化物を、アルミナ・チタニア触媒主量に対し、0.1wt%～10wt%で含むことを特徴とするフッ素化合物分解触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 C_2F_6 などのフッ素化合物含有ガスを低温で効率良く分解する分解処理方法及び触媒材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 C_2F_6 などのフッ素化合物ガスは、半導体エッチング材料、半導体洗浄用などに大量に使用されている。しかし、これらの物質は大気中に放出されると、地球の温暖化を引き起こす温暖化物質であることがわかってきた。今後、これらの化合物の使用後の処理に対して、厳しい規制が行われると予想される。

【0003】ところで、 C_2F_6 などのガスは、分子構成成分としてフッ素(F)を多く含有している。フッ素はすべての元素の中で最も電気陰性度が大きく、化学的に非常に安定な物質を形成する。特に C_2F_6 などは分子内力が強く、反応性に乏しい物質である。この性質から、分解するには高温が必要であり、大量のエネルギーを消費

する。また、高温での分解反応は生成するフッ化水素などのガスによる装置材料の腐食速度が大きく、適切な分解処理方法がないのが現状である。

【0004】分解処理方法として、現在、提案されつつあるのは、高温での燃焼技術である。しかしながらこの方法では、大量の燃料を使用するためエネルギー効率が低く、また、燃焼に伴って生成する1000℃以上のハロゲン化合物による炉壁の損傷の問題もある。従って、より低温で分解できる技術が必要である。

【0005】触媒については、これまでに、 TiO_2-WO_3 触媒が有機ハロゲン化合物の分解用触媒として、特公平6-59388号公報に報告されている。この触媒は TiO_2 の0.1～20wt%のWを含む触媒(原子比にすると、Tiが92%以上99.96%以下、Wが8%以下0.04%以上)であり、ppmオーダーの CCl_4 を処理するのに375℃で分解率99%を1500時間保持していた。有機ハロゲン化合物中で触媒毒としての影響はClだけでなく、むしろFの方が大きい。該公報では、炭素数1の有機ハロゲン化合物、すなわち CF_4 、 Cl_2F_2 等が分解できるとしているが、フッ素化合物に関する分解結果の実施例はない。また、炭素数1の有機ハロゲン化合物の分解に比べ、一般に炭素数2の有機ハロゲン化合物は分解しにくい。別の例としては、 $Al_2O_3-ZrO_2-WO_3$ 触媒がフッ素化合物ガスの分解触媒として、特開平7-80303号公報に報告されている。この触媒は、フロン類を燃焼分解する触媒であり、フロン-115(C_2ClF_5)を処理するのに600℃で燃焼分解反応を行い、分解率98%を10時間保持していた。この方法は燃焼助剤として、n-ブタン等の炭化水素を添加するため、処理コストが大きくなる。また、 C_2F_6 等の炭素とフッ素のみの化合物の分解は、フロン-115に比べ、さらに難しいが、これらの物質に関する分解結果の実施例はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、炭素を2つ以上含み、フッ素原子を含む化合物、もしくは窒素原子とフッ素原子を含む化合物の少なくとも一方を含むガスを低温で効率よく分解処理する方法及び触媒を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、フッ素化合物含有ガスを低温でかつ高効率で分解が可能で、しかも分解生成物として遊離されるフッ化水素による装置の腐食が生じにくい分解処理方法の検討を進めた結果、本発明に至った。

【0008】即ち、炭素を2つ以上含み、かつフッ素原子を含む化合物、もしくは窒素原子とフッ素原子を含む化合物の少なくとも一方を含むガス流を、特定のフッ素化合物分解触媒と、約400～約800℃の温度で、有効量の水蒸気の下で接触させることにより、ガス流

中のフッ素をHFに転化できることを見出した。分解触媒としては、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアの少なくとも一種を含む触媒を用いることができる。

【0009】フッ素化合物としては、 C_2F_6 などのように炭素数が2以上のCとFとの化合物、 NF_3 などのNとFとの化合物などがある。

【0010】さらに、触媒にSi, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Niのうちの少なくとも一成分を添加すると、フッ素化合物含有ガスをより高い活性で分解できることを見出した。これらの触媒はアルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、そしてSi, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P, Bのうちの少なくとも一成分の酸化物を混合物、あるいは複合酸化物の形態で含有している。特にアルミナとチタニアを含む触媒では、アルミナが75wt%以上98wt%以下、チタニアが25%以下2wt%以上である場合に効果が大きい。また、Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P, Bの酸化物を触媒主量に対して0.1~10wt%で含む場合に効果が大きい。

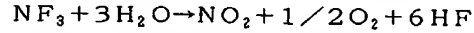
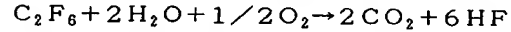
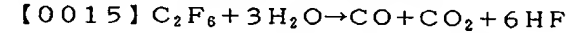
【0011】フッ素化合物含有ガスの分解触媒の開発のため種々検討した結果、触媒の性質として、フッ素と適度な強さの結合を形成する金属成分を含有する必要があることを見出した。特に、炭素とフッ素とからなる化合物の場合、分子自体が安定であるため、フッ化物生成エンタルピーが大きい金属成分を含有する触媒が高分解活性を示すことを見出した。あまり安定な結合を形成してしまうと触媒上からフッ素化合物が離れないため、活性が徐々に低下する。一方で結合力が弱すぎると十分な分解率が得られない。本発明の対象ガスである C_2F_6 などは、分子内力が強く、反応性の乏しい物質である。これらのガスを燃焼させる場合、1500~2000℃の温度が必要とされている。我々は、本対象ガスは、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアを単独で触媒として用いても分解できることを見出したが、より高い分解率を得る触媒としては、アルミナとチタニアを含んでなる触媒が好ましいことを見出した。アルミナはフッ素化合物を触媒上に引き付ける働きをし、チタニアは触媒上のフッ素化合物を引き離す働きをしてくれる。

【0012】Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Niの酸化物は、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアとの協奏効果を発現させると考えられる。

【0013】本発明のフッ素化合物含有ガスの分解処理方法では、 C_2F_6 などのフッ素化合物を、不活性ガスで希釈してもよいことを見出した。フッ素化合物の濃度を希釈することで、触媒に対する負荷が小さくなり、分解活性を長時間維持することができる。希釈ガスとしては、Ar, N_2 , Heなどの不活性ガスを用いることが

できる。

【0014】本発明の対象とするフッ素含有化合物は C_2F_6 , NF_3 などのPFC(perfluorocompound)あるいはFFC(fully fluorocompound)と呼ばれるもので、代表的な反応としては次のようなものがある。



これらのフッ素化合物は、処理するガス中に水素原子をフッ素化合物中のF数と少なくとも同等になるよう添加することが望ましい。このことにより、化合物中のFはHFになり、分解生成物中のFは後処理しやすいハロゲン化水素の形態となる。このときの水素源としては、水蒸気のほかに、水素、炭化水素などを用いることができるが、炭化水素を用いた場合、炭化水素が触媒上で燃焼し、供給する熱エネルギーを小さくすることができる。

【0016】また、反応ガス中に酸素などの酸化ガスを含有させることで、COの酸化反応も同時に起こらせることができる。COの酸化反応が不完全な場合は、分解生成ガス中のHFを除去した後、CO酸化触媒に接触させてCOを CO_2 に転換させることもできる。

【0017】本発明の触媒を用いれば、 $C_2Cl_3F_3$, $C_2Cl_2F_4$, C_2ClF_5 などのフロン類、HFC134aなどの代替フロン類、また、 SF_6 等の化合物も分解できる。また、 CCl_3F , CCl_2F_2 などの物質も十分分解できる。なお、塩素化合物を処理した場合の化合物中のClは、HClに転化される。

【0018】本発明で用いられる反応温度は、約400~約800℃が好ましい。これ以上の高温で使用すると、高分解率は得られるが、触媒の劣化が速い。また、装置材料の腐食速度が急激に大きくなる。逆に、これ以下の温度では、分解率が低い。また、生成したHFを中和除去する工程としては、アルカリ溶液をスプレーして洗浄するものが効率が高く、結晶析出などによる配管の閉塞が起こりにくいので好ましい。アルカリ溶液中に分解生成ガスをバブリングする方法あるいは充填塔を用いて洗浄する方法でもよい。

【0019】本発明の触媒を調製するためのAl原料としては、 γ -アルミナ、 γ -アルミナと δ -アルミナの混合物などを使用することができる。特にベーマイトなどをAl原料として用い、最終的な焼成により酸化物を形成するのも好ましい方法である。

【0020】本発明の触媒を調製するためのTi原料としては、硫酸チタン、チタニアゾル、チタンスラリー、などを使用することができる。

【0021】さらに、Si, Mg, Zrなどの第三金属成分の原料としては、各種、硝酸塩、アンモニウム塩、塩化物などを用いることができる。

【0022】本発明の触媒の製造法は通常触媒の製造に用いられる沈殿法、含浸法、混練法などいずれも使用で

きる。

【0023】また、本発明における触媒は、そのまま粒状、ハニカム状などに成形して使用することができる。成形法としては、押し出し成形法、打錠成形法、転動造粒法などを目的に応じ任意の方法を採用できる。また、セラミックスや金属製のハニカムや板にコーティングして使用することもできる。

【0024】本発明のフッ素化合物含有ガス処理方法は、他の処理方法に比べて低温でフッ素化合物を分解することができる。

【0025】フッ素化合物含有ガスを処理する場合、分解して生成するHFなどの酸成分による装置材料の腐食が問題となるが、本発明によれば、使用する温度が比較的低温であるため、腐食速度が遅く、装置のメンテナンスなどが不要となる。

【0026】本発明のフッ素化合物含有ガス処理方法を実施する装置は、フッ素化合物を分解する触媒反応槽と分解生成ガス中の酸成分を中和除去する設備を備えるだけでよく、装置を小型化できる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0028】図1は、本発明の分解処理方法を半導体生産プロセスのプラズマCVD装置のクリーニング工程で用いる場合の実施例を示す。

【0029】プラズマCVD装置は、半導体ウェハ表面にSiO₂膜を蒸着法で形成させる装置である。しかし、SiO₂膜は装置内全体に付着してしまうので、不必要な箇所に付いたSiO₂を除去する必要がある。このSiO₂をクリーニングするためにC₂F₆が用いられる。C₂F₆を含むクリーニングガスは、CVDチャンバへ送られ、プラズマで励起してSiO₂を除去する。その後、チャンバ内をN₂で置換し、C₂F₆濃度を約3～5%に希釈して約15l/minでチャンバから排出している。

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のフッ素化合物}}{\text{供給したフッ素化合物}} \times 100 (\%) \quad \dots (\text{数}1)$$

【0035】以下に上記条件における試験に供した各触媒の調製法を示す。

【0036】触媒1；Al₂O₃

住友化学製粒状アルミナ(NKHD-24)を粉碎し、0.5-1mm粒徑に篩い分けし、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成したものを試験に供した。

【0037】触媒2；TiO₂

堺化学製粒状チタニア(CS-200-24)を粉碎し、0.5-1mm粒徑に篩い分けし、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成したものを試験に供した。

【0030】この排出ガスに空気3を添加しC₂F₆を希釈した。この希釈ガスに、さらに水蒸気4を添加した反応ガス5を分解工程に送る。反応ガス中のC₂F₆濃度は約0.5%である。分解工程では、反応ガス5を、空間速度3000毎時(空間速度(h⁻¹)=反応ガス流量(ml/h)/触媒量(ml))の条件でAl₂O₃系触媒と700℃で接触させる。この場合、反応ガスを加熱してもよく、電気炉などにより触媒を加熱してもよい。分解ガス6は、排ガス洗浄工程に送られる。排ガス洗浄工程では、分解ガス6にアルカリ水溶液がスプレーされ、分解ガス中の酸成分が除去された排ガス7が系外に放出される。C₂F₆の分解率は、反応ガス5と排ガス7をFID(Flame Ionization Detectorの略称)ガスクロマトグラフ、TCD(Thermal Conductivity Detectorの略称)ガスクロマトグラフを用いて分析し、入り口及び出口の物質収支により求める。

【0031】以下、各種フッ素化合物分解触媒の活性を調べた結果について説明する。

【0032】[実施例1]純度99%以上のC₂F₆ガスに空気を添加して希釈した。この希釈ガスに、さらに水蒸気を添加した。水蒸気は純水を0.11ml/minで反応管上部へマイクロチューブポンプを用いて供給しガス化させた。反応ガス中のC₂F₆濃度は約0.5%であった。この反応ガスを、電気炉により反応管外部から700℃に加温した触媒と空間速度3000毎時で接触させた。

【0033】反応管は内径19mmのインコネル製の反応管で、触媒層を反応管中央に有しており、内部に外径3mmのインコネル製の熱電対保護管を有している。触媒層を通過した分解生成ガスは水酸化ナトリウム溶液中にバブリングさせ、系外に放出した。C₂F₆の分解率は、FIDガスクロマトグラフ、TCDガスクロマトグラフにより、次式で求めた。

【0034】

【数1】

【0038】触媒3；ZrO₂

硝酸ジルコニル200gを120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎し、篩い分けして0.5-1mm粒徑のジルコニアに造粒し、試験に供した。

【0039】触媒4；SiO₂

Fuji Silysia製粒状シリカ(CARIACT-10)を粉碎し、0.5-1mm粒徑に篩い分けし、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成したものを試験に供した。

【0040】触媒5; $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$
堺化学製粒状チタニア(CS-200-24)を0.5mm以下に粉碎した。この粉末100gに対し硝酸ジルコニル78.3gを加え、純水を添加しながら混練した。混練後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒徑に造粒し、試験に供した。

【0041】触媒6; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$
住友化学製粒状アルミナ(NKHD-24)を0.5mm以下の粒徑に粉碎した。この粉末100gに対し、硝酸マグネシウム56.4gを加え、純水を添加しながら混練した。混練後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒徑として試験に供した。

【0042】触媒7; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
住友化学製粒状アルミナ(NKHD-24)を0.5mm以下の粒徑に粉碎した。この粉末100gに対し、メタチタン酸スラリの乾燥粉末56.4gを加え、純水を添加しながら混練した。混練後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒徑として試験に供した。

【0043】触媒8; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
住友化学製粒状アルミナ(NKHD-24)を0.5mm以下の粒徑に粉碎した。この粉末100gに対し、 SiO_2 ゾルの乾燥粉末13.2gを加え、純水を添加しながら混練した。混練後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒徑として試験に供した。

【0044】上記触媒1~8の試験結果を図2に示す。

【0045】〔実施例2〕本実施例は、実施例1と同様の条件で、第三成分添加の効果を調べたものである。各触媒は以下のように調製した。

【0046】触媒9; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
住友化学製粒状アルミナ(NKHD-24)を粉碎し、0.5-1mm粒徑に篩い分けし、120℃で2時間乾燥した。これに、30%硫酸チタン溶液176gを含浸した。含浸後、250~300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0047】触媒10; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$
住友化学製粒状アルミナ(NKHD-24)を粉碎し、0.5-1mm粒徑に篩い分けし、120℃で2時間乾燥した。これに、30%硫酸チタン溶液176gを含浸した。含浸後、250~300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成し、触媒Aを作製した。続いて、触媒A50gに、硝酸ジルコニル2水和物6.7gを90g

の H_2O に溶かした水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0048】触媒11; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$
触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A50gに、パラタングステン酸アンモニウム6.5gを H_2O に溶かした90gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0049】触媒12; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$
触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A50gに、20wt%シリカゾル7.5gを H_2O に溶かした90gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

触媒13; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$
触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A50gに、塩化スズ2水和物5.6gを H_2O に溶かした90gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0050】触媒14; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$
触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A50gに、硝酸セリウム6水和物10.9gを H_2O に溶かした90gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

触媒15; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2$
触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A50gに、硝酸マンガン6水和物7.2gを H_2O に溶かした90gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0051】触媒16; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$
触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A50gに、硝酸ビスマス6水和物7.4gを H_2O に溶かした90gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0052】触媒17; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO}$
触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A50gに、硝酸ニッケル6水和物7.3gを H_2O に溶かした90gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。これを試験に供した。

【0053】触媒18; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-BO}_3$
触媒10と同様の方法で触媒Aを作製した。続いて、触媒A50gに、ほう酸アンモニウム8水和物12.0gを H_2O に溶かした90gの水溶液を含浸した。含浸後、120℃で2時間乾燥し、700℃で2時間焼成し

た。これを試験に供した。

【0054】上記触媒9～18と、実施例1中の触媒1の活性を図3に示す。

【0055】[実施例3] 本実施例は、アルミナ原料及びチタニア原料を変化させて各種触媒を調製し、実施例1と同様の方法で活性を調べた例である。

【0056】触媒19; Al_2O_3
CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で2時間乾燥した。この乾燥粉末200gを300℃で0.5時間焼成し、さらに焼成温度を700℃にあげ2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0057】触媒20; $Al_2O_3-TiO_2$
CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gと30%硫酸チタン溶液248.4gを純水約200gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0058】触媒21; $Al_2O_3-TiO_2$
CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gと、30%チタニアゾル78.6gに純水を加えた約100gの水溶液を混練した。混練後、120℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。上記の触媒19～21の活性を実施例1と同様の方法で調べた結果を図4に示す。

【0059】[実施例4] 本実施例は、実施例3の触媒20中のAlとTiの組成を変化させた触媒を調製し、活性を調べた結果である。

【0060】触媒22; $Al_2O_3-TiO_2$
CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末100gと30%硫酸チタン溶液48.8gを純水約150gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0061】触媒23; $Al_2O_3-TiO_2$
CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末100gと30%硫酸チタン溶液82.4gを純水約120gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金

型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0062】触媒24; $Al_2O_3-TiO_2$
CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末100gと30%硫酸チタン溶液174.4gを純水約70gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0063】触媒25; $Al_2O_3-TiO_2$
CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末100gと30%硫酸チタン溶液392gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。

【0064】上記の触媒22～25の活性を実施例1と同様の方法で調べた結果を図5に示す。

【0065】[実施例5] 本実施例は、触媒調製時に硫酸を添加した場合の例である。

【0066】触媒26; $Al_2O_3-TiO_2$
CONDEA製ペーマイト粉末(PURAL SB)を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末150gに、石原産業製CS-N30%チタニアゾル溶液58.8gと、97%硫酸溶液44.8gを純水250mlで希釈した水溶液を添加し混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm²の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5-1mm 粒径として試験に供した。試験条件は、空間速度を1000毎時とした以外は実施例1と同様である。試験の結果、反応温度650℃でC₂F₆の分解率80%が得られた。

【0067】

【発明の効果】 本発明によれば、C₂F₆、NF₃などのフッ素含有ガスを効率良く分解処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例による処理プロセスを示す工程図である。

【図2】 各種フッ素化合物分解触媒の性能を示すグラフである。

【図3】 各種フッ素化合物分解触媒の性能を示すグラフである。

【図4】 各種フッ素化合物分解触媒の性能を示すグラフである。

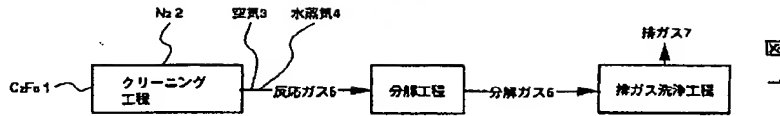
【図5】 各種フッ素化合物分解触媒の性能を示すグラフ

である。

【符号の説明】

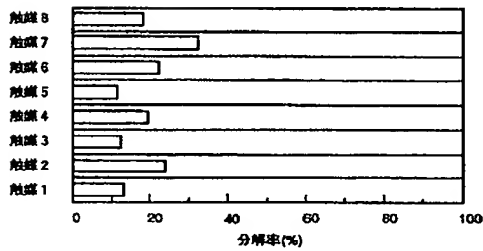
1... C_2F_6 、2... N_2 、3...空気、4...水蒸気、5...反応ガス、6...分解ガス、7...排ガス。

【図1】



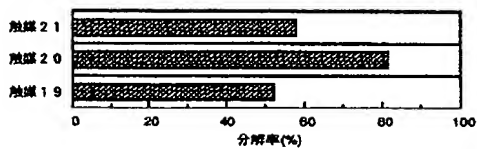
【図2】

図 2



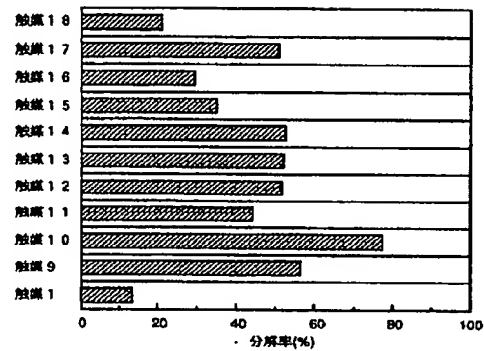
【図4】

図 4



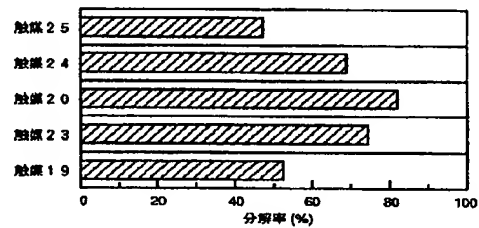
【図3】

図 3



【図5】

図 5



フロントページの続き

(72)発明者 安田 健
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山下 寿生
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 小豆畑 茂
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 玉田 慎
茨城県日立市幸町三丁目 1 番 1 号 株式会
社日立製作所日立工場内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-192653
(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int. CI. B01D 53/86
A62D 3/00
B01J 21/04
B01J 21/06
B01J 21/08

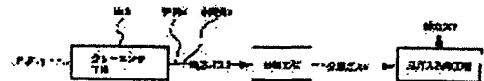
(21)Application number : 09-004349	(71)Applicant : HITACHI LTD
(22)Date of filing : 14.01.1997	(72)Inventor : SUGANO SHUICHI ARATO TOSHIAKI IKEDA SHINZO YASUDA TAKESHI YAMASHITA HISAO AZUHATA SHIGERU TAMADA SHIN

(54) TREATMENT OF GAS CONTAINING FLUORINE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decompose gas containing fluorine compounds efficiently at low temperatures by contacting a gas flow containing at least one of a compound consisting of two or more carbon atoms and fluorine atoms and a compound consisting of nitrogen atoms and fluorine atoms with a specified fluorine compound decomposition catalyst in the presence of water vapor.

SOLUTION: When implemented in the plasma CVD apparatus-cleaning process of a semiconductor production process, cleaning gas containing C₂F₆ 1 which was used for removing SiO₂ is sent into a CVD chamber and exited by plasma to remove SiO₂. After that, the chamber is replaced with N₂ 2, C₂F₆ concentration is reduced to about 3-5%, and gas is discharged. Reaction gas 5 in which the exhaust gas is added with air 3 and water vapor 4 is sent to a



KANNO EXHIBIT 1003
Rossin v. Kanno
Contested Case 105,402

decomposition process, in which the gas 5 is contacted with an Al₂O₃ catalyst at 400-800° C. Next, decomposition gas 6 is sent to an exhaust gas washing process, in which an alkali aqueous solution is sprayed, and exhaust gas 7 in which acid component in the decomposition gas 6 is eliminated is released outside the system.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.05.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-12935

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 24.06.2004

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

DECLARATION

I, Kazuhiro ISHII , a national of Japan,
c/o Asamura Patent Office of 331-340, New Ohtemachi
Building, 2-1, Ohtemachi-2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
do hereby solemnly and sincerely declare:

- 1) THAT I am well acquainted with the Japanese language
and English language, and
- 2) THAT the attached is a full, true, accurate and
faithful translation into the English language made
by me of JP-A-10-192653.

The undersigned declares further that all
statements made herein of his own knowledge are true and
that all statements made on information and belief are
believed to be true; and further that these statements
were made with the knowledge that willful false statements
and the like so made are punishable by fine or imprisonment,
or both, under section 1001, of Title 18 of the United
States Code and that such willful false statements may
jeopardize the validity of the application or any patent
issuing thereon.

Signed this 24th day of February , 2006 .


Kazuhiro ISHII

KANNO EXHIBIT 1013
Rossin v. Kanno
Contested Case 105,402

(19) Japan Patent Office (JP)

(11) Patent Application Publication

No. 10-192653

(12) Published Patent Application Gazette (A)

(43) Publication Date

Hei 10 July 28, 1998

(51) Int. Cl. ⁶	ID Code	FI
B01D 53/86	ZAB	B01D 53/36 ZABG
A62D 3/00	ZAB	A62D 3/00 ZAB
B01J 21/04		B01J 21/04 A
21/06		21/06 A
21/08		21/08 A

Request for examination: Not requested

Number of Claim: 6 OL (Total 8 Pages)

(21) Application No.:

Tokugan Hei 9-4349

(71) Applicant 000005108

HITACHI, LTD.

6, Kandasurugadai 4-chome,
Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

(22) Filing Date:

Hei 9 January 14, 1997

(72) Inventor: Shuichi KANNO

c/o Hitachi Research
Laboratory, HITACHI, LTD.,
1-1, Omikacho 7-chome,
Hitachi-shi, Ibaraki, Japan.

(72) Inventor: Toshiaki ARATO

c/o Hitachi Research
Laboratory, HITACHI, LTD.,
1-1, Omikacho 7-chome,
Hitachi-shi, Ibaraki, Japan.

(72) Inventor: Shinzo IKEDA

c/o Hitachi Research
Laboratory, HITACHI, LTD.,
1-1, Omikacho 7-chome,
Hitachi-shi, Ibaraki, Japan.

(74) Agent: Masao OGAWA

Patent Attorney

Continued to the last page

(54) [Title of the Invention]

PROCESS FOR TREATING FLUORINE COMPOUND-CONTAINING GAS

(57) [Abstract]

[Problem]

To provide a decomposition treatment process for decomposing fluorine compound-containing gas such as C_2F_6 and the like efficiently and catalyst therefore.

[Solution]

A gas stream containing at least one of compounds having two or more carbon atoms and fluorine atom(s) such as C_2F_6 and the like, or compounds of nitrogen atom(s) and fluorine atom(s) is contacted with a catalyst comprising at least one of alumina, titania, silica and zirconia at a temperature of about 400° to about $800^\circ C$ in the presence of an effective amount of water vapor to convert F in the gas stream to HF.

[Advantages]

Fluorine compound-containing gas can be subjected to decomposition treatment with good efficiency.

Fig. 2

[Claims]

[Claim 1]

A process for treating a fluorine compound-containing gas, characterized by containing a step of contacting a gas stream containing at least one of a compound including two or more carbon atoms and fluorine atom(s), or a compound containing nitrogen atom(s) and fluorine atom(s) with a catalyst containing at least one of alumina, titania, silica and zirconia at a temperature of about 400 to 800°C in the presence of an effective amount of water vapor to convert the F in the gas stream to HF.

[Claim 2]

The process according to Claim 1, wherein the fluorine compound-containing gas includes a compound of C and F having two or more carbon atoms, or a compound of N and F.

[Claim 3]

The process according to Claim 1, wherein the catalyst further contains at least one component selected from Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi and Ni.

[Claim 4]

A catalyst for decomposing fluorine compounds by treating a gas stream containing at least one of a compound of C and F having two or more carbon atoms, or a compound of N and F, said catalyst comprising alumina and titania, wherein the alumina is contained 75% by weight or more and 98% by weight or less, and the titania is contained 25% by weight or less and 2% by weight or more.

[Claim 5]

The catalyst according to Claim 4, wherein the catalyst further contains at least one component selected from Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P and B.

[Claim 6]

The catalyst according to Claim 5, wherein the catalyst contains one or more oxides of Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P and B in an amount of 0.1% by weight to 10% by weight based on the main weight of the aluminatitania catalyst.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field Pertinent to the Invention]

The present invention relates to a process for efficient decomposition treatment of a gas containing fluorine compounds such as C_2F_6 , etc. at a low temperature and a catalyst material.

[0002]

[Prior Art]

Fluorine compound gases such as C_2F_6 , etc. are used in a large amount as a semiconductor etchant, a semiconductor cleaner, etc. However, it was found that these compounds, once discharged into the atmosphere, turn into warming substances causing global warming. Post-treatment of these compounds after their use would be subject to a strict control in the future.

[0003]

By the way, gases such as C_2F_6 , etc. have fluorine (F) in a large amount as a molecular constituting element. The fluorine is the highest in electronegativity among all the elements and forms chemically very stable substances. Particularly, C_2F_6 and the like are strong in intramolecular force and substances poor in reactivity. From these properties, a high temperature is necessary for decomposition and a large amount of energy is consumed therefor. Further, the decomposition reaction at the high temperature produces gases such as hydrogen fluoride, etc. which are large in corrosion

rate of apparatus materials. It is thus in the current situations that no appropriate processes for such decomposition treatment are not available yet.

[0004]

As the decomposition treatment processes, there is proposing a combustion technology at a high temperature. But, according to this process, since a large amount of fuel is used, the energy efficiency is low. In addition, there is a problem of damage of furnace wall caused by halogen compounds produced by combustion at 1000°C or higher. Therefore, it is necessary a technology which can decompose at lower temperatures.

[0005]

As to the catalyst, JP-B-6-59388 discloses a $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ catalyst for decomposition of organic halogen compounds. The catalyst contains 0.1 to 20% by weight of W on the basis of TiO_2 (i.e. 92% to 99.96% of Ti by atom and 8 to 0.04% by atom of W) and had a decomposition rate of 99% at 375°C for a duration of 1,500 hours in treatment of CCl_4 in ppm order. Among organic halogen compounds, influences as catalyst poison are found not only in Cl but also in F, the latter is greater than the former. JP-B-6-59388 suggests that organic halogen compounds having a single carbon atom, such as CF_4 , CCl_2F_2 , etc. can be decomposed, but shows no examples of decomposition results of fluorine compounds. Further, generally speaking, organic halogen compounds having 2 carbon atoms are less decomposable than those having a single carbon atom.

JP-A-7-80303 discloses another $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-WO}_3$ catalyst for decomposition of fluorine compound gases. The catalyst is directed to combustion-decomposition of CFCs (chlorofluorocarbons) and has a decomposition rate of 98% for a duration of 10 hours in treatment of CFC-115 (C_2ClF_5) by

combustion-decomposition reaction at 600°C. The disclosed process needs addition of hydrocarbons such as n-butane, etc. as a combustion aid, resulting in a higher treatment cost. Decomposition of compounds consisting only of carbon and fluorine such as C_2F_6 , etc. are much less decomposable than CFC-115, but no examples of decomposition results of such compounds are shown therein.

[0006]

[Problem to be Solved by the Invention]

An object of the present invention is to provide a process for efficient decomposition treatment of a gas containing at least one of a compound having two or more carbon atoms and fluorine atom(s), or a compound having nitrogen atom(s) and fluorine atom(s) at a low temperature, and a catalyst therefore.

[0007]

[Means for Solving Problem]

The present inventors have studied decomposition treatment processes which are possible to decompose fluorine compound-containing gas at low temperatures with high efficiency and hardly provide corrosion of the apparatus by hydrogen fluoride freed as a decomposition product, and as a result, the present invention is attained.

[0008]

That is, it was found that by contacting a gas stream containing at least one of a compound having two or more carbon atoms and fluorine atom(s), or a compound having nitrogen atom(s) and fluorine atom(s) with a catalyst for decomposing specific fluorine compounds at about 400 to about 800°C in the presence of an efficient amount of water vapor, the fluorine in the gas stream can be converted to HF. As the decomposing catalyst, it is possible to use a catalyst which contains at least one kind selected from alumina, titania, silica and zirconia.

[0009]

As the fluorine compounds, there can be used those having C and F with two or more carbon atoms such as C_2F_6 , etc., those having N and F such as NF_3 , etc.

[0010]

Further, it was found that when at least one component selected from Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi and Ni is added to the catalyst, it was possible to decompose the fluorine compound-containing gas with higher activity. These catalysts contains alumina, titania, silica, zirconia and oxide or oxides of at least one component selected from Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P and B in the form of a mixture or composite oxide. In the case of the catalyst containing alumina and titania, when alumina is 75% by weight or more and 98% by weight or less and titania is 25% by weight or less and 2% by weight or more, the effects are very great. Further, when the oxide of Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi, Ni, P, and B is contained 0.1 to 10% by weight based on the main weight of the catalyst, the effects are great.

[0011]

As a result of various studies for developing decomposition catalysts for fluorine compound-containing gas, it was found that it is necessary to contain a metallic component for forming a bond to fluorine with a suitable strength. Particularly, in the case of a compound containing carbon and fluorine, since the molecule per se is stable, it was found that a catalyst containing a metallic component having a large fluoride forming enthalpy shows a high decomposition activity. When a too stable bond is formed, the activity lowers gradually because of non-release of the fluoride from the catalyst surface. On the other hand, when the bonding strength is too weak, a sufficient decomposition rate cannot be obtained. The gases used in the present

invention such as C_2F_6 or the like are substances which have a strong intramolecular force and poor reactivity. In order to combust these gases, the temperature of 1500 to 2000°C is said to be necessary. We have found that the gases used in the present invention can be decomposed by even using alumina, titania, silica and zirconia singly as a catalyst, and in order to obtain higher decomposition rate, it is preferable to use a catalyst containing alumina and titania. The alumina seems to function for drawing the fluorine compound to the catalyst and the titania seems to function for separating the fluorine compound from the catalyst surface.

[0012]

The oxides of Si, Mg, Zr, W, Sn, Ce, Mn, Bi and Ni seem to exhibit synergistic effects with alumina, titania, silica and zirconia. Further, the titania in the catalyst seems to contribute to the stabilitation.

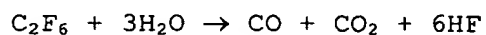
[0013]

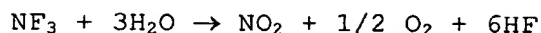
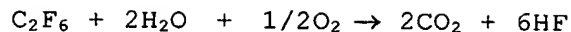
In the decomposition treatment process of the fluorine compound-containing gas of the present invention, it was found that the fluorine compound such as C_2F_6 or the like can be diluted with an inert gas. By diluting the concentration of the fluorine compound, the load for the catalyst is reduced, resulting in maintaining the decomposition activity for a long period of time. As the diluting gas, it is possible to use an inert gas such as Ar, N_2 , He or the like.

[0014]

The fluorine-containing compounds used in the present invention are PFC (perfluorocompounds) such as C_2F_6 , NE_3 , etc. or FFC (fully fluorocompounds). Typical reactions can be shown below.

[0015]





It is desirable to add these fluorine compounds so as to make the amount of hydrogen atoms in the gas to be treated at least equal to the amount of fluorine atoms contained in the fluorine compound. By this, F in the compound becomes HF, and F in the decomposition products changes into hydrogen halide which is easy for after-treatment. As a hydrogen source, there can be used steam, hydrogen, a hydrocarbon, etc. In the case of using a hydrocarbon, the hydrocarbon can be combusted on the catalyst, thereby effectively reducing the heat energy to be supplied.

[0016]

By adding an oxidizing gas such as oxygen, etc. to the reaction gas, oxidation reaction of CO can be carried out at the same time. When the oxidation reaction of CO is incomplete, the decomposition product gas is brought into contact with the CO oxidizing catalyst, after removal of HF from the decomposition product gas, to convert CO to CO₂.

[0017]

By using the catalyst of the present invention, flons such as C₂Cl₃F₃, C₂Cl₂F₄, C₂ClF₅, etc., substitute flons such as HFC 134a, etc. and compounds such as SF₆, etc. can be decomposed. Further, Cl in the compounds in the case of treating chlorine compounds is converted to HCl.

[0018]

The reaction temperature used in the present invention is preferably about 400° to about 800°C. Above the higher temperatures, a higher decomposition rate can be obtained, but the catalyst will be rapidly deteriorated, and also the corrosion rate of apparatus structural materials will be abruptly

increased, whereas below the lower temperature, the decomposition rate will be lowered.

As the step of neutralizing and removing the formed HF, washing by spraying an alkaline solution is efficient and preferable because of less occurrence of clogging in pipes due to crystal deposition, etc. Bubbling of the decomposition product gas through the alkaline solution or washing with the alkaline solution through a packed column may be used.

[0019]

As the raw material for aluminum (Al) for preparing the catalyst of the present invention, γ -alumina and a mixture of γ -alumina and δ -alumina can be used. Particularly preferable method is to use boehmite, etc. as a raw material for Al to form an oxide through final firing.

[0020]

As the raw material for titanium (Ti) for preparing the catalyst of the present invention, there can be used titanium sulfate, titania sol, titanium slurry, etc.

[0021]

Further, as raw materials for the third metallic components such as silica (Si), magnesium (Mg), zirconium (Zr), etc., their various nitrates, ammonium salts, chlorides, etc. can be used.

[0022]

The catalyst of the present invention can be prepared by any of ordinary procedures for preparing catalysts, such as a precipitation method, an impregnation method, a kneading method, etc.

[0023]

The catalyst of the present invention can be used as such or upon molding into a granular form, a honeycomb form, etc. by a desired molding procedure such as extrusion molding,

tableting, tumbling granulation, etc., or as a coating on ceramic or metallic honeycombs or plates.

[0024]

The fluorine compound-containing gas treating process of the present invention can decompose the fluorine compounds in a lower temperature than other treating processes.

[0025]

In the case of treating fluorine compound-containing gas, there arises a problem of corrosion of apparatus materials caused by the acid component such as HF, etc. produced by decomposition. According to the present invention, since the temperature used is relatively low, the corrosion rate is slow, resulting in unnecessary for maintenance of the apparatus.

[0026]

The apparatus for practicing the fluorine compound-containing gas treating process of the present invention requires only a catalytic reactor for decomposing the fluorine compounds and an apparatus for neutralizing and removing acid components in the decomposition product gas, so that the apparatus can be minimized.

[0027]

[Mode for Carrying Out the Invention]

The present invention will be described in detail below, referring to Examples which are not limitative of the present invention.

[0028]

Fig. 1 shows an example of using the decomposition treatment process of the present invention for a cleaning step in a plasma CVD apparatus in the semiconductor production process.

[0029]

The plasma CVD apparatus is an apparatus for vapor

depositing a SiO_2 film on a semiconductor wafer surface. Since the SiO_2 film tends to deposit on the entire interior surfaces of the apparatus, and thus it is necessary to remove SiO_2 depositions from unwanted surfaces. To clean the SiO_2 , C_2F_6 is used. Cleaning gas containing C_2F_6 is led to a CVD chamber to remove SiO_2 under plasma excitation. Then, the chamber is flushed with a N_2 gas, thereby diluting the concentration of C_2F_6 to about 3 to 5%, followed by discharge from the chamber at about 15 l./min.

[0030]

The discharged gas is admixed with air 3 to dilute C_2F_6 . The diluted gas is further admixed with steam 4 to give a reaction gas 5, which is led to a decomposition step. The C_2F_6 concentration in the reaction gas is about 0.5%. In the decomposition step, the reaction gas 5 is contacted with a Al_2O_3 series catalyst at 700°C under the conditions of space velocity of 3000 per hour [space velocity (h^{-1}) = reaction gas flow rate (ml/h)/catalyst volume (ml)]. In that case, the reaction gas may be heated or the catalyst may be heated by an electric oven, etc. The resulting decomposition gas 6 is led to an exhaust gas washing step, where the decomposition gas 6 is sprayed with an aqueous alkaline solution to remove acid components from the decomposition gas 6 and the resulting exhaust gas 7 freed from the acid components is discharged to the system outside. The decomposition rate of C_2F_6 is obtained from the analysis data of the reaction gas 5 and the exhaust gas 7 using FID (flame ionization detector) gas chromatograph and TCD (thermal conductivity detector) gas chromatograph, and material balance at the inlet and the outlet.

[0031]

Hereinafter, the results obtained by examining activities of various fluorine compound decomposing catalysts

are explained.

[0032]

[Example 1]

A C_2F_6 gas having a purity of 99% or more was diluted with air, and further admixed with steam to prepare a reaction gas. Steam for the admixture was prepared by feeding pure water into a reactor tube from the top at a flow rate of 0.11 ml/min. by a microtube pump and gasified. The reaction gas had a C_2F_6 concentration of about 0.5%. Then, the reaction gas was brought into contact with various catalysts heated to 700°C in the reactor tube at a space velocity of 3,000 h^{-1} .

[0033]

The reactor tube is a reactor tube manufactured by Inconel and having an inner diameter of 19 mm, where a catalyst bed is fixed at the center of the reactor tube and had an Inconel-made thermowell for a thermo couple, 3 mm in outer diameter, inside the catalyst bed. Decomposition product gas discharged from the catalyst bed was bubbled through an aqueous sodium chloride solution and then discharged as an exhaust gas. C_2F_6 decomposition rate was calculated by the following equation using FID gas chromatograph and TCD gas chromatograph:

[0034]

[Expression 1]

$$\text{Decomposition rate} = 1 - \frac{\text{Concentration of discharged fluorine compound}}{\text{Concentration of fed fluorine compound}} \times 100 (\%)$$

[0035]

Hereinafter, preparation methods of various catalysts used for the tests under the above-mentioned conditions are shown.

[0036]

Catalyst 1 : Al_2O_3

Granular alumina (NKHD-24, trademark of a product commercially available from Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan) was pulverized, sieved to obtain a fraction of 0.5 - 1 mm grain sizes, followed by drying at 120°C for 2 hours, firing (or calcining) at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

[0037]

Catalyst 2 : TiO_2

Granular titania (CS-200-24, trademark of a product commercially available from Sakai Chemical Industry Co., Ltd., Japan) was pulverized, sieved to obtain a fraction of 0.5 - 1 mm grain sizes, followed by drying at 120°C for 2 hours, firing at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

[0038]

Catalyst 3 : ZrO_2

200 g of zirconyl nitrate was dried at 120°C for 2 hours and fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed in a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain zirconia grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm, and subjected to the tests.

[0039]

Catalyst 4 : SiO_2

Granular silica (CARIAC-10, trademark of a product commercially available from Fuji Silysia Co., Ltd., Japan) was pulverized and sieved to obtain a fraction of 0.5 - 1 mm grain sizes, followed by drying at 120°C for 2 hours, firing at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

[0040]

Catalyst 5 : $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Granular titania (CS-200-24) was pulverized to grain sizes of 0.5 mm and under. 100 g of the resulting powders was admixed with 78.3 g of zirconyl nitrate and kneaded while adding pure water thereto. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 120°C for 2 hours and fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed in a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm, and subjected to the tests.

[0041]

Catalyst 6 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Granular alumina (NKHD-24) was pulverized to grain sizes of 0.5 mm and under. 100 g of the resulting powders were admixed with 56.4 g of magnesium nitrate and kneaded while adding pure water thereto. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 120°C for 2 hours and fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed into a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm, and subjected to the tests.

[0042]

Catalyst 7 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Granular alumina (NKHD-24) was pulverized to grain sizes of 0.5 mm and under. 100 g of the resulting powders were

admixed with 17.4 g of dried powders of a metatitanic acid slurry and kneaded while adding pure water thereto. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 120°C for 2 hours and fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed in a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm, and subjected to the tests.

[0043]

Catalyst 8 : Al₂O₃-SiO₂

Granular alumina (NKHD-24) was pulverized to grain sizes of 0.5 mm and under. 100 g of the resulting powders were admixed with 13.2 g of dried powders of SiO₂ sol and kneaded while adding pure water thereto. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 120°C for 2 hours and fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed in a mold and compression molded under a pressure of 500 mgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm, and subjected to the tests.

[0044]

Test results of the above-mentioned catalysts 1 to 8 are shown in Fig. 2.

[0045]

[Example 2]

In this Example, effects of addition of the third elements were examined under the same conditions as in Example 1. Individual catalysts were prepared as follows.

[0046]

Catalyst 9 : Al₂O₃-TiO₂

Granular alumina (NKHD-24) was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm, followed by drying at 120°C for 2 hours. Then, the dried grains were impregnated with 176 g of an aqueous 30% titanium sulfate

solution. After the impregnation, the grains were dried at 250° - 300°C for about 5 hours and then fired at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

[0047]

Catalyst 10 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Granular alumina (NKHD-24) was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm, followed by drying at 120°C for 2 hours. Then, the dried grains were impregnated with 176 g of an aqueous 30% titanium sulfate solution. After the impregnation, the grains were dried at 250° - 300°C for about 5 hours and then fired at 700°C for 2 hours, to give Catalyst A. Then, 50 g of Catalyst A grains were impregnated with an aqueous solution of 6.7 g of zirconyl nitrate dihydrate in 90 g of H_2O . After the impregnation, the grains were dried at 120°C for 2 hours and then fired at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

[0048]

Catalyst 11 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$

Catalyst A was prepared in the same manner as in Catalyst 10. Then, 50 g of Catalyst A grains were impregnated with 90 g of an aqueous solution of 6.5 g of ammonium paratungstate in H_2O . After the impregnation, the grains were dried at 120°C for 2 hours and then fired at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

[0049]

Catalyst 12 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

Catalyst A was prepared in the same manner as in Catalyst 10. Then, 50 g of Catalyst A grains were impregnated with 90 g of an aqueous solution of 7.5 g of 20 wt.% silica sol in H_2O . After the impregnation, the grains were dried at 120°C for 2 hours and then fired at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

Catalyst 13 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$

Catalyst A was prepared in the same manner as in Catalyst 10. Then, 50 g of Catalyst A grains were impregnated with 90 g of an aqueous solution of 5.6 g of tin chloride dihydrate in H_2O . After the impregnation, the grains were dried at 120°C for 2 hours and then fired at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

[0050]

Catalyst 14 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$

Catalyst A was prepared in the same manner as in Catalyst 10. Then, 50 g of Catalyst A grains were impregnated with 90 g of an aqueous solution of 10.9 g of cerium nitrate hexahydrate in H_2O . After the impregnation, the grains were dried at 120°C for 2 hours and then fired at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

Catalyst 15 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}_2$

Catalyst A was prepared in the same manner as in Catalyst 10. Then, 50 g of Catalyst A grains were impregnated with 90 g of an aqueous solution of 7.2 g of manganese nitrate hexahydrate in H_2O . After the impregnation, the grains were dried at 120°C for 2 hours and then fired at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

[0051]

Catalyst 16 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Catalyst A was prepared in the same manner as in Catalyst 10. Then, 50 g of Catalyst A grains were impregnated with 90 g of an aqueous solution of 7.4 g of bismuth nitrate hexahydrate in H_2O . After the impregnation, the grains were dried at 120°C for 2 hours and then fired at 700°C for 2 hours, and subjected to the tests.

[0052]

Catalyst 17 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO}$

Catalyst A was prepared in the same manner as in Catalyst 10. Then, 50 g of Catalyst A grains were impregnated with 90 g of an aqueous solution of 7.3 g of nickel nitrate hexahydrate in H_2O . After the impregnation, the grains were dried at $120^\circ C$ for 2 hours and then fired at $700^\circ C$ for 2 hours, and subjected to the tests.

[0053]

Catalyst 18 : Al_2O_3 - TiO_2 - BO_4

Catalyst A was prepared in the same manner as in Catalyst 10. Then, 50 g of Catalyst A grains were impregnated with 90 g of an aqueous solution of 12.0 g of ammonium borate octahydrate in H_2O . After the impregnation, the grains were dried at $120^\circ C$ for 2 hours and then fired at $700^\circ C$ for 2 hours, and subjected to the tests.

[0054]

Activities of the above-mentioned Catalysts 9-18 as well as that of Catalyst 1 in Example 1 are shown in Fig. 3.

[0055]

[Example 3]

In this Example, various catalysts are prepared by changing the alumina raw material and the titania raw material, and activities are examined in the same manner as in Example 1.

[0056]

Catalyst 19 : Al_2O_3

Boehmite powders (PURAL SB, trademark of a product commercially available from Condea Co., Ltd.) were dried at $120^\circ C$ for 2 hours. 200 g of the resulting dried powders were fired at $300^\circ C$ for 0.5 hour and further fired at an elevated temperature of $700^\circ C$ for 2 hours. The resulting powders were placed into a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm^2 . The molded product was pulverized and sieved to obtain grains

having grain sizes of 0.5 - 1 mm, and tested.

[0057]

Catalyst 20 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Boehmite powders (PURAL SB) were dried at 120°C for one hour. 200 g of the resulting dried powders were kneaded with 248.4 g of an aqueous 30% titanium sulfate solution, while adding about 200 g of pure water thereto. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 250° - 300°C for about 5 hours and then fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed into a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm and tested.

[0058]

Catalyst 21 : $\text{AlO}_3\text{-TiO}_2$

Boehmite powders (PURAL SB) were dried at 120°C for one hour. 200 g of the resulting dried powders were kneaded with about 100 g of an aqueous solution containing 78.6 g of 30% titania sol in pure water. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 120°C for about 2 hours and then fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed into a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm and tested.

[0059]

[Example 4]

In this Example, catalysts are prepared by changing the composition of Al and Ti in Catalyst 20 in Example 3 and their activities are examined.

[0060]

Catalyst 22 : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Boehmite powders (PURAL SB) were dried at 120°C for one hour. 100 g of the resulting dried powders were kneaded

with 48.8 g of an aqueous 30% titanium sulfate solution while adding about 150 g of pure water thereto. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 250° - 300°C for about 5 hours and then fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed into a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm and tested.

[0061]

Catalyst 23 : Al₂O₃-TiO₂

Boehmite powders (PURAL SB) were dried at 120°C for one hour. 100 g of the resulting dried powders were kneaded with 82.4 g of an aqueous 30% titanium sulfate solution while adding about 120 g of pure water thereto. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 250° - 300°C for about 5 hours and then fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed into a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm and tested.

[0062]

Catalyst 24 : Al₂O₃-TiO₂

Boehmite powders (PURAL SB) were dried at 120°C for one hour. 100 g of the resulting dried powders were kneaded with 174.4 g of an aqueous 30% titanium sulfate solution while adding about 70 g of pure water. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 250° - 300°C for about 5 hours and then fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed into a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm and tested.

[0063]

Catalyst 25 : Al₂O₃-TiO₂

Boehmite powders (PURAL SB) was dried at 120°C for

one hour. 100 g of the resulting dried powders were kneaded with 392g of 30% titania sol. After the kneading, the kneaded mixture was dried at 250° - 300°C for about 5 hours and then fired at 700°C for 2 hours. The resulting powders were placed into a mold and compression molded under a pressure of 500 kgf/cm². The molded product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm and tested.

[0064]

Activities of the above-mentioned Catalysts 22-25 are examined in the same manner as in Example 1 and the results are shown in Fig. 5.

[0065]

[Example 5]

In this Example, sulfuric acid is added at the time of preparing a catalyst.

[0066]

Catalyst 26: Al₂O₃-TiO₂

Boehmite powders (PURAL SB) were dried at 120°C for one hour. 150 g of the resulting dried powders, 58.8 g of 30% titania sol solution (CS-N, manufactured by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) and an aqueous solution of 44.8 g of 97% sulfuric acid solution diluted with 250 ml of pure water were added and kneaded. After kneading, the kneaded mixture was dried at 250° - 300°C for about 5 hours and then fired at 700°C for 2 hours. The fired product was pulverized and sieved to obtain grains having grain sizes of 0.5 - 1 mm and tested. The test conditions are the same as those of Example 1, except for changing the space velocity 1000 per hour. The test results were that the decomposition rate of C₂F₆ at the reaction temperature of 650°C was 80%.

[0067]

[Effects of the Invention]

Continued from the front page

(72)Inventor: Ken YASUDA
c/o Hitachi Research
Laboratory, HITACHI, LTD.,
1-1, Omikacho 7-chome,
Hitachi-shi, Ibaraki, Japan.

(72)Inventor: Hisao YAMASHITA
c/o Hitachi Research
Laboratory, HITACHI, LTD.,
1-1, Omikacho 7-chome,
Hitachi-shi, Ibaraki, Japan.

(72)Inventor: Shigeru AZUHATA
c/o Hitachi Research
Laboratory, HITACHI, LTD.,
1-1, Omikacho 7-chome,
Hitachi-shi, Ibaraki, Japan.

(72)Inventor: Shin TAMADA
c/o Hitachi Works,
HITACHI, LTD.,
1-1, Saiwaicho 3-chome,
Hitachi-shi, Ibaraki, Japan.